

Publication number :

2000-147204

(43)Date of publication of application : 26.05.2000

(51)Int.Cl.

G02B 1/10

H01L 21/027

// C03C 17/30

(21)Application number : 10-315222

(71)Applicant : NIKON CORP

(22)Date of filing : 06.11.1998

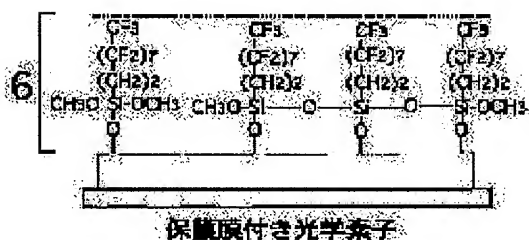
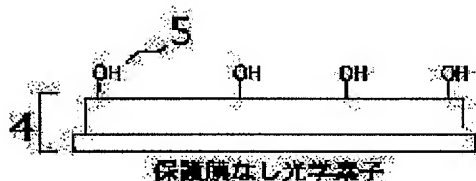
(72)Inventor : MATSUNARI SHUICHI  
MATSUURA KEIJI  
OSHIKAWA SATORU**(54) OPTICAL ELEMENT WITH PROTECTIVE COAT, ITS PRODUCTION, OPTICAL DEVICE AND SEMICONDUCTOR EXPOSURE DEVICE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an optical element with a protective coat less liable to affect the optical characteristics of the optical element and easy to peel by allowing active hydrogen groups on the surface of an optical element to react chemically with reactive groups.

SOLUTION: Organic molecules having a fluorocarbon group in at least one end of each molecule and a functional group (reactive group) which reacts with an active hydrogen group in at least the other end are fed to the surface of an optical element 4 and active hydrogen groups on the surface of the optical element 4 are allowed to react chemically with the reactive groups to form a protective coat 6 on the surface. The optical element 4 is a substrate of an optical material such as synthetic quartz or fluorite or a member obtained by forming an optical thin film comprising an oxide such as SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a fluoride such as LiF or CaF<sub>2</sub> or a

metallic sulfide on the substrate, e.g. a lens, a mirror or a prism having arbitrarily varied optical characteristics. The active hydrogen groups mean -OH (hydroxyl) and -NH- (imino).



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-147204

(P2000-147204A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

G 0 2 B 1/10

G 0 2 B 1/10

2 K 0 0 9

H 0 1 L 21/027

C 0 3 C 17/30

B 4 G 0 5 9

// C 0 3 C 17/30

H 0 1 L 21/30

5 0 3 G 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-315222

(22) 出願日

平成10年11月6日 (1998.11.6)

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72) 発明者 松成 秀一

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72) 発明者 松浦 恵二

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72) 発明者 押川 識

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

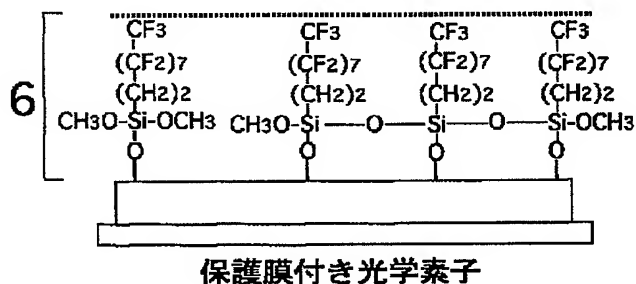
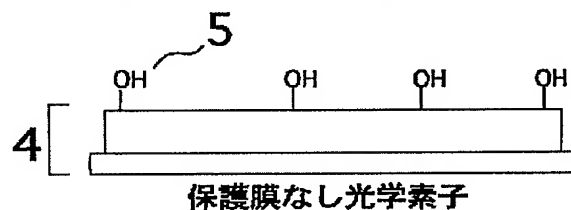
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 保護膜を具える光学素子及びその製造方法及び光学装置及び半導体露光装置

(57) 【要約】

【課題】 光学装置、特に紫外域用の半導体露光装置、等で用いる光学素子は、光学素子の表面に雰囲気中の水や有機物、無機物が付着、吸着することにより汚染され、光学素子の光学特性が損ねられることがあった。本発明は、上記の問題を解決し、製造コストが安く、良好な防汚染性を具え、容易に剥離できる保護膜を具えた光学素子、この光学素子を具えた光学装置を提供することである。

【解決手段】 光学素子表面に、フッ化炭素基を分子の少なくとも一端に有し活性水素基と反応する官能基を分子の残りの少なくとも一端に有する有機分子を供給することにより光学素子表面上の活性水素基と反応基とを化学反応させて保護膜を形成することにより上記問題を解決した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ化炭素基を分子の少なくとも一端に有し活性水素基と反応する官能基（以下反応基と呼ぶ）を前記分子の残りの少なくとも一端に有する有機分子を光学素子の表面に供給することにより前記光学素子表面上の活性水素基と前記反応基とを化学反応させて成る保護膜を表面上に具えることを特徴とする光学素子。

【請求項2】前記保護膜の膜厚が10nm以下であることを特徴とする請求項1記載の光学素子。

【請求項3】前記保護膜が単分子膜であることを特徴とする請求項1記載の光学素子。

【請求項4】前記保護膜の表面に対する被覆率が1以下であることを特徴とする請求項1記載の光学素子。

【請求項5】前記反応基が活性水素基と反応するメトキシシリル基であることを特徴とする請求項1～4何れか1項記載の光学素子。

【請求項6】請求項1～5何れか1項記載の光学素子を作製する方法であって、フッ化炭素基を分子の少なくとも一端に有し活性水素基と反応する反応基を前記分子の残りの少なくとも一端に有する有機分子の蒸気が満たされた空間に光学素子を配置する段階を有することを特徴とする光学素子の製造方法。

【請求項7】前記保護膜が、紫外領域の光の照射により除去可能であることを特徴とする請求項1～4何れか1項記載の光学素子。

【請求項8】請求項1～4何れか1項記載の光学素子具えることを特徴とする光学装置。

【請求項9】請求項1～4何れか1項記載の光学素子具えることを特徴とする半導体装置製造のリソグラフィ工程に用いられる半導体露光装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、保護膜を具える光学素子、その製造方法、及び前記光学素子を具えた光学装置、半導体露光装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】様々な光応用技術の進展に伴い、光学素子の性能への要求は益々高度化している。即ち、近年の傾向としては、例えば半導体装置製造工程で微細なパターンを焼き付けるリソグラフィのための半導体露光装置や、微細な加工のためのレーザ加工装置、等の光学装置は、一層の微細化を求められ、これらの光学装置で使用する光は、可視光よりも短波長の光、即ち、水銀ランプのg線（約436nm）、i線（約365nm）を経て現在ではKrFエキシマレーザー光（248nm）、ArFエキシマレーザー光（193nm）、等の各種エキシマレーザー光、等へと、ますます短波長に移行している。

【0003】これら光学装置、特に半導体露光装置、等に於いては、僅かな光吸収による光量損失が装置性能の

大きな劣化につながるため、各使用波長で、光学素子には極めて僅かな光吸収の存在も許容されない。僅かな光吸収でも半導体露光装置に於けるように数十個という多数の光学素子を用いる光学系では、光吸収が積算され、総透過率が大きく低減するため、露光光量が低減し、その結果スループットが低下する。また、僅かな光吸収でも、これによって光学素子の温度上昇を生じ、この温度上昇による光学素子の熱膨張が形状の歪みを引き起こすばかりでなく素材の特性を悪化させるのである。

【0004】そのため、これら光学素子は光学材料基板のみならず、その表面上に形成される光学薄膜も紫外域での光吸収率を極めて低く作製されねばならない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】合成石英や蛍石などの光学材料基板やSiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LiF、CaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、NaF、MgF<sub>2</sub>、Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、AlF<sub>3</sub>、GdF<sub>3</sub>、NdF<sub>3</sub>、LaF<sub>3</sub>のような酸化物、フッ化物や金属硫化物などからなる光学薄膜を具えた光学素子を長期保管をした場合、仮にこの光学素子が光学材料基板のみならず、その表面上に形成される光学薄膜も光吸収率を極めて低く作製されていても、保管環境に含まれる水や有機物、無機物が光学素子表面に付着、吸着して、汚れが生じてしまう。場合によっては、光学素子を光学装置に組み込んで長期使用している際にも、光学素子の設置環境に含まれる水や有機物・無機物が光学素子表面に付着、吸着し汚れが生じる。この汚れによって光学素子は、光吸収が生じてしまう。この表面汚染による光吸収は、光学素子の洗浄を行えばなくなるが、光学素子の品質保持のためには、頻繁な洗浄を行わなければならない。以上、頻繁な洗浄は、コスト上昇や生産効率の低下をもたらす原因である。

【0006】このような問題に対処するために、従来ではフッ化炭素や炭化水素を含む樹脂膜を光学素子表面上に保護膜として形成し、フッ化炭素や炭化水素膜による表面自由エネルギー低下を利用して撥水性や撥油性、そして防汚染性を光学素子に生じさせる方法が知られている。しかし、上記の樹脂膜の膜厚は、数μmから数十nmオーダーであるため、これらの膜の形成は光学素子の光学特性に影響を与える。なぜならこれら樹脂膜は一般に無視できない光吸収率を持ち、光吸収率を持つ物体に光を透過させた場合、一般に厚い物体ほど光吸収率が大きいいため、厚い樹脂膜は保護したい光学素子の光吸収率を大きく増加させてしまうのである。また、厚い樹脂膜を反射防止膜、等の光学薄膜を具えた光学素子表面に形成した場合、この膜が光学薄膜の光学特性を大きく変化させてしまう。光学薄膜が反射防止膜の場合は、反射率が大きく増加する結果、透過率が低下してしまうのである。

【0007】そのため、樹脂膜を光学素子の保護膜として利用する際には、光学素子を実際に光学装置に組み込

む、等して使用する際には保護膜の樹脂膜を剥がすという方法と、樹脂膜を光学薄膜の構成層の一部として光学素子最表層に組み込む方法が用いられている。樹脂膜を光学素子の保護膜として形成し、光学素子を実際に使用する際には樹脂膜を剥がすという方法では、光学素子を傷つけることなく樹脂膜を剥がさねばならないが、基板材料に対する密着力の弱い、或いは柔らかい光学薄膜が形成された光学素子ではこれは困難である。

【0008】また、長期保管において光学素子の劣化を定期的に検査する場合、保護膜である樹脂膜が不透明であるために光学素子の光学特性が調べられないのも不便で、検査の度に保護膜を剥離、再形成するのは製造期間の延長、従ってコストアップに繋がる。一方、樹脂膜を光学薄膜の一部として光学素子最表層に組み込む方法は、樹脂膜の吸収が無視できなくなる可視から紫外域で用いる光学薄膜においては樹脂の材料選定に制限を受ける問題がある。

【0009】さらに、上記の厚い樹脂膜は、塗布、湿式引き上げ、スピコート、真空蒸着、スパッタ法などで作製されていたが、これらは大がかりな装置を必要として作製工程としては複雑になるという問題や形状の複雑な光学素子に樹脂膜を形成することが難しいという問題もある。そこで本発明は、上記の問題を解決し、コストアップに繋がる高度な製造環境管理、保管環境管理、及び工程管理や頻繁な洗浄が不要となる充分な防汚染性を発揮する保護膜を具えた光学素子であって、光学素子の光学特性に対する影響が極めて小さい、容易に剥離できる保護膜を具えた光学素子、およびその作製方法、及びこの光学素子を具えた光学装置、特に半導体露光装置を提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決する為の手段】本発明は、前述した課題を解決するために、第一に「フッ化炭素基を分子の少なくとも一端に有し活性水素基と反応する官能基（以下反応基と呼ぶ）を前記分子の残りの少なくとも一端に有する有機分子を光学素子の表面に供給することにより前記光学素子表面上の活性水素基と前記反応基とを化学反応させて成る保護膜を表面上に具えることを特徴とする光学素子（請求項1）」を提供する。

【0011】第二に「前記保護膜の膜厚が10nm以下であることを特徴とする請求項1記載の光学素子（請求項2）」を提供する。第三に「前記保護膜が単分子膜であることを特徴とする請求項1記載の光学素子（請求項3）」を提供する。第四に「前記保護膜の表面に対する被覆率が1以下であることを特徴とする請求項1記載の光学素子（請求項4）」を提供する。

【0012】第五に「前記反応基が活性水素基と反応するメトキシシリル基であることを特徴とする請求項1～4何れか1項記載の光学素子（請求項5）」を提供する。第六に「請求項1～5何れか1項記載の光学素子を

作製する方法であって、フッ化炭素基を分子の少なくとも一端に有し活性水素基と反応する反応基を前記分子の残りの少なくとも一端に有する有機分子の蒸気が満たされた空間に光学素子を配置する段階を有することを特徴とする光学素子の作製方法（請求項6）」を提供する。

【0013】第七に「前記保護膜が、紫外領域の光の照射により除去可能であることを特徴とする請求項1～4何れか1項記載の光学素子（請求項7）」を提供する。第八に「請求項1～4何れか1項記載の光学素子を具えることを特徴とする光学装置（請求項8）」を提供する。第九に「請求項1～4何れか1項記載の光学素子を具えることを特徴とする半導体装置製造のリソグラフィ工程に用いられる半導体露光装置（請求項9）」を提供する。

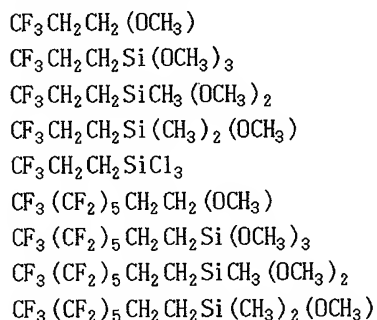
#### 【0014】

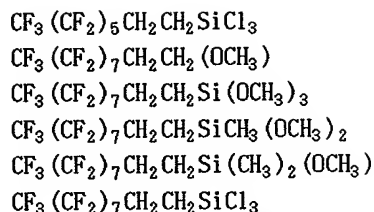
【発明の実施の形態】本発明は、前述した目的を達成するために、フッ化炭素基を分子の少なくとも一端に有し、活性水素基と反応する官能基を分子の残りの少なくとも一つの端に有する有機分子を光学素子の表面全体に供給することにより光学素子上の活性水素基と前記反応基とを化学反応させ、前記光学素子の表面を有機分子のフッ素炭素基で覆った保護膜を作製する。

【0015】ここで、光学素子とは合成石英や蛍石などの光学材料基板、或いはその基板上に $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{GdF}_3$ 、 $\text{NdF}_3$ 、 $\text{LaF}_3$ のような酸化物、フッ化物や金属硫化物などからなる光学薄膜が形成された部材で、分光特性を任意に変えたレンズ、ミラー、プリズム、等が代表的である。

【0016】そして、活性水素基とは-OH（水酸基）や-NH-（イミノ基）などを意味する。本発明の保護膜において使用する有機分子、つまり保護膜用有機分子は、分子の少なくとも一端に $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m-$ （ $n, m$ は0以上の整数）のようなフッ化炭素基を有し、分子の残りの少なくとも一つの端に活性水素基と反応する官能基、例えば-Si-OCH<sub>3</sub>（メトキシシリル基）、-Si-Cl（クロロシリル基）などを有するものである。

【0017】例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SiX}_3-\text{a}(\text{OCH}_3)_a$ （ $n, m$ は0以上の整数、XはH、Cl、アルキル基、フッ化炭素基、aは1、2または3）で、以下のような有機分子が好ましい例である。





光学素子表面上に保護膜を形成するに当たっては、先ず、前記有機分子を含む溶剤3と、保護膜を形成する対象の光学素子4とを密閉容器2に入れる。(図1)その前処理として紫外線オゾン洗浄や他の洗浄法により光学素子の表面を洗浄し、活性水素基を活性化しておく、保護膜と光学素子との密着力が増すので好ましい。本実施の形態では保護膜用有機分子として、メトキシシリル基を有するフッ化炭素シラン分子を用いたが、活性水素基と反応する官能基であれば特に限定されるものではない。保護膜用有機分子を溶かす溶媒は、フロリナート(住友スリーエム社製)のように活性水素基や保護膜用有機分子と反応しない不活性非極性溶媒が好ましい。そして、密閉容器2全体を加熱炉1などで50~150℃に加熱し、保護膜用有機分子を蒸発させる。反応基としてメトキシシリル基またはクロロシリル基を有する保護膜用有機分子を用いる場合には、50~150℃の温度、常圧で活性水素基と反応させることができる。反応条件としては、保護膜用有機分子の反応基が活性水素基と反応する温度圧力に設定されれば良い。ただし、200℃以上になるとフッ化炭素が分解し始めるので注意が必要である。上記工程により保護膜用有機分子の蒸気が密閉容器2内の空間を満たし、蒸気化した有機分子が光学素子表面に到来し、光学素子表面において、表面の活性水素基と保護膜用有機分子に含まれる反応基が化学反応して、光学素子表面に保護膜用有機分子の単分子膜6が形成できる。(図2)密閉容器2に光学素子を入れておく時間は、反応が完了するのに要する時間であれば良く、保護膜用有機分子としてメトキシシリル基やハロゲン化シリル基を用いる場合には約2時間である。ただ、単分子保護膜の上に、更に保護膜用有機分子の膜が形成される速度は、光学素子表面に保護膜用有機分子の単分子膜が形成される速度に比べて格段に遅いため、密閉容器2に光学素子4を入れておく時間は正確に制御する必要がない。

【0018】保護膜用有機分子を光学素子表面に供給するために、保護膜用有機分子の蒸気で満たされた容器中に光学素子を配置する気相法を用い、液相法、例えば保護膜用有機分子溶液中に光学素子をディッピングする法、スピンコート法、真空蒸着法、スパッタ法、塗布法によっても保護膜を作製することは可能である。しかし、気相法は、保護膜用有機分子の蒸気が満たされた空間に光学素子を配置して加熱するだけであるため作製工程も簡単で、他の方法と較べて、大がかりな装置を必要としない点、気相反応を利用しているため形状の複雑

な光学素子にも保護膜をつけることが容易な点で優れている。

【0019】このような工程で作製された保護膜においては、保護膜用有機分子の一方の端のメトキシシリル基が光学素子表面に固定されるため、分子の他方の端のフッ化炭素基が、光学素子の表面(破線で示す)側に位置することになる。(図2)  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{MgF}_2$ などや酸化物、硫化物など光学薄膜の表面自由エネルギーが  $200 \times 10^{-3} \text{N/m}$  から  $800 \times 10^{-3} \text{N/m}$  であるのに対し、フッ化炭素基が表面である固体の表面自由エネルギーが  $5 \times 10^{-3} \text{N/m}$  から  $20 \times 10^{-3} \text{N/m}$  であり、フッ化炭素基が光学素子の表面側に位置することにより、フッ化炭素基に起因した光学素子の表面自由エネルギーの低下が起き、撥水性や撥油性、そして防汚染性を光学素子に生じさせることができる。また、吸着反応に大きく関与する活性な活性水素基を不活性なフッ化炭素基で置換することができ、汚れの原因となる有機・無機分子の吸着を抑えることができる。本発明の保護膜により、光学素子を長期保管する際にも厳密な保管環境管理や頻繁な洗浄を不要となり、たとえ、汚れたとしても、光学素子の表面自由エネルギーが低下しており汚れ物質である有機・無機分子と光学素子表面との結合力が小さいため、有機溶剤をしみ込ませた拭き布で拭くだけで簡単に汚れを取ることができる。

【0020】上記の工程で作製された保護膜は単分子膜であるが、かならずしもこの単分子膜が光学素子全面を覆っている必要はない。つまり、光学素子の表面が酸化物である場合、その表面は図2で示すように全面が水酸基5で覆われているため、保護膜は単分子膜として光学素子全面を覆うが、紫外用光学素子の光学薄膜において用いられる  $\text{LiF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{GdF}_3$ 、 $\text{NdF}_3$ 、 $\text{LaF}_3$  のようなフッ化物、或いは硫化物、等の非酸化物化合物が光学薄膜の最表面層に用いられている場合、これらの物質の表面酸化、等によって一部存在している水酸基などが保護膜用有機分子が反応する活性水素基5となる。(図2)この場合、これら膜表面の活性水素基は少ないので被覆率が1より小さくなることもある。しかし、保護膜用有機分子の被覆率が1より小さく、平均膜厚が単分子以下でも、光学素子表面に部分的に形成された保護膜用有機分子は、吸着反応に大きく関与する活性な活性水素基を全て被覆している。こうすることによって、光学素子表面は、吸着反応に大きく関与する活性水素基が不活性なフッ化炭素基で置換されることによって表面自由エネルギーが下がり、光学素子表面に対する汚れの原因となる有機・無機分子の吸着を抑えることができる。勿論、本発明の光学素子に形成される保護膜は、膜厚が単分子膜以上であっても、保護膜の防汚染性が落ちるわけでない。しかし、[発明が解決しようとする課題]で述べたように保護膜の存在は光学素子の特性に影響を与えるため、光学

的膜厚が薄いほど光学素子の光学特性に与える影響は小さくなる。そのため、保護膜の膜厚は防汚染性を損わない範囲で薄いほうが良く、そのために保護膜用有機分子の分子鎖を短くすること等により幾何学的膜厚を小さくしたり、吸着反応に大きく関与する活性水素基が光学素子表面に部分的に存在する場合は、活性水素基が存在する部分だけを被覆した単分子以下とすることが好ましい。屈折率が低い有機分子や光吸収率が小さい保護膜用有機分子を選ぶのも好ましい選択例である。

【0021】保護膜の膜厚が薄くても保護膜は光学素子表面と化学結合しているため、機械的には剥がれにくく、分光器で使用するような重水素ランプからの弱い紫外光に対しても化学結合が切れることがなく剥がれないので、光学素子の保護膜として十分な耐久性を有している。本発明の光学素子は、保護膜が極めて薄く、それが光学特性に与える影響が極めて小さいため、光学素子の長期保管に於ける光学素子の光学特性の劣化を調べる際には、保護膜を剥がさなくてそのまま分光器で測定、検査することができる。

【0022】本発明の光学素子は、前述のように良好な耐久性を有する保護膜を具えるため、保護膜を剥離せずそのまま半導体露光装置、等の光学装置に組み込む、等して使用することが可能である。また、半導体露光装置、等の光学装置に組み込んだ後においても、光学素子表面が保護膜によって不活性化しているため、光学素子の組み込み環境中の水や有機物・無機物が付着、吸着することが少なく、光学素子を長期に清浄な状態に保つことが出来る。更にまた、光学素子の使用条件によっては、保護膜を取り除いて光学素子を使用したいことがある。この場合、化学結合を切るのに十分な光子エネルギーを有する紫外光の照射、例えばオゾン存在下でのUVランプによる紫外線連続照射や数J/cm<sup>2</sup>のエキシマレーザー照射などの簡単な方法を用いれば、保護膜の膜厚が薄いため、容易に取り除くことが可能である。この保護膜の除去は光学素子単体に対しても、光学素子に組み込んだ状態でも実行可能である。

【0023】以上本発明の実施形態を光学薄膜を具えた光学素子に対して説明したが、本実施形態は、光学薄膜のない、光学材料基板のみから成る光学素子にも適用されることは言うまでもない。

#### 【0024】

【実施例】MgF<sub>2</sub>が最上層である光学薄膜が表面に形成された光学素子4を紫外線オゾン洗浄し、この光学素子の分光特性を測定した。その後この光学素子4を再度紫外線オゾン洗浄し、この光学素子4と保護膜の材料となる有機分子を含む溶剤3とを密閉容器2にセットした。

(図1、2) この有機分子を含む溶剤3として本実施例では、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の3種類の100%溶液を使用した。

【0025】そして、密閉容器2全体を130～150℃、2～4時間の間加熱炉1で加熱し、それぞれの有機分子に対応する単分子保護膜6を光学素子表面に形成した。以上保護膜形成した光学素子の分光特性を測定したが、保護膜形成の前後で光学素子の分光特性に大きな変化は見られなかった。図3に保護膜を付ける前と、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を膜材料とする保護膜を形成した後の光学素子の分光特性(分光透過率)変化を示す。190nm以上の波長での透過率低下は±0.3%以下に収まっている。保護膜を付ける前後で光学素子の分光特性に大きな変化が見られないのは、保護膜の膜厚が単分子厚相当の1nm以下の非常に薄い膜厚であるためである。

【0026】このような工程で作製された保護膜においては、水滴の接触角が、保護膜無しのサンプルが32°であったのに対し、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を反応させて保護膜を付けたサンプルは、それぞれ45～60°、110°、110°と大きい角度を示し、保護膜による撥水性発現が確認された。

【0027】保護膜無しの光学素子サンプルとCF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>により保護膜をつけた光学素子サンプルを4週間大気中に曝して保管した場合、これら光学素子サンプルの193nmにおける透過率の低下量(=保管前の193nmにおける透過率から4週間大気中に曝して保管後の193nmにおける透過率を減算した値)は保護膜無しの光学素子サンプルで4.1%、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>により保護膜をつけた光学素子サンプルで3.3%、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>により保護膜をつけた光学素子サンプルで1.9%と保護膜を付けることにより小さくなった。汚れ物質である有機・無機分子が光学素子に付着、吸着すると、光学素子の透過率が一般に低下する。つまり、透過率の低下量が保護膜を付けることで小さくなったことは、保護膜により汚染が抑制されたことを意味する。以上を裏付けるため、保護膜無しの光学素子サンプルとCF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>により保護膜を付けた光学素子サンプルを1週間大気保管した後、大気圧イオン化質量分析装置(API-MS)でそれぞれの光学素子サンプルからの脱ガス量を測定すると、脱ガス量は保護膜有りの光学素子サンプルの方が少なかった。(図4参照。縦軸は脱ガス量に比例するイオン強度値で、横軸は測定の際の光学素子サンプルの温度である。グラフの曲線と横軸で挟まれた部分の面積が小さいほど、脱ガス量が少ない。)これからも保護膜により汚れ物質である有機・無機分子の付着が抑制されることが分かる。

【0028】保護膜有りの光学素子サンプルは、汚れたとしても、有機溶剤をしみ込ませた拭き布で拭くだけで簡単に汚れを取ることができ、透過率が汚れる前にまで回復するのが確認された。保護膜の剥離を行うため、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>により保護膜を付けたサンプル



にUVランプからの紫外線をオゾン雰囲気中で照射した場合、約15分の照射で水滴の接触角が照射前の $110^\circ$ から保護膜を付ける前の接触角値に戻り、保護膜の剥離が認められた。(図5)これは保護膜の膜厚が極めて薄いからである。従来の厚い膜厚の樹脂保護膜では、15分の短い照射時間では剥離できなかった。

【0029】ただし、保護膜の膜厚が薄くても保護膜は光学素子表面と化学結合しているため、機械的には剥がれにくく、製造工程の通常の取り扱いで剥離するようなことはない。分光器で使用するような重水素ランプからの弱い紫外光に対しても化学結合が切れることがなく剥がれないので、光学素子の保護膜として十分な耐久性を有している。

【0030】本発明の光学素子の保護膜は前述のような優れた耐久性を有し且つ膜厚が極めて薄いため、その耐久性の範囲内で、保護膜を剥離せず光学素子を使用することも可能である。こうすることにより光学素子を長期使用している際に環境中に含まれる水や有機物・無機物が表面へ付着、吸着することを抑えることができる。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明の光学素子は、活性水素基と反応する官能基を有する有機分子を光学素子の表面全体に供給することにより光学素子上の活性水素基と反応基とを化学反応させて形成され、表面が有機分子のフッ素炭素基で覆われた保護膜を具える。これにより、フッ化炭素基に起因して光学素子の表面自由エネルギーが低下して、撥水性や撥油性、そして防汚染性を光学素子に生じさせることができる。また、吸着反応に大きく関与する活性な活性水素基を不活性なフッ化炭素基で置換することができ、汚れの原因となる有機・無機分子の吸着を抑えることができる。

【0032】また、本発明の光学素子は、その表面に具えた保護膜により、光学素子を長期保管する際にも厳密な保管環境管理や頻繁な洗浄を不要となり、たとえ、汚れたとしても、紫外可視用光学素子の表面自由エネルギーが低下しており汚れ物質である有機・無機分子と光学素子表面との結合力が小さいため、有機溶剤をしみ込ませた拭き布で拭くだけで簡単に汚れを除去できる。

【0033】更にまた、本発明の光学素子は、保護膜が良好な耐久性を有し、且つ膜厚が薄いため保護膜形成に起因する性能劣化が極めて少ないので、保護膜を剥離せずそのまま半導体露光装置、等の光学装置に組み込む、等して使用することが可能である。更にまた、これらの光学素子を組み込んだ半導体露光装置、等の光学装置は、光学素子を組み込んだ後においても、光学素子表面が保護膜によって不活性化しているため、環境中の水や有機物・無機物が付着、吸着することが少なく、光学素

子を長期に清浄な状態に保つことが出来、その結果光学装置の光学性能を長期に渡って良好に保つことができる。更にまた、光学素子から保護膜を取り除いて光学素子を使用する場合、強い紫外光の照射、などの簡単な方法で、保護膜の膜厚が薄いので、容易に取り除くことが可能である。

【0034】更にまた、本発明の光学素子は、保護膜の膜厚が薄くても保護膜は光学素子表面と化学結合しているため、機械的に剥がれにくく、分光器で使用するような重水素ランプからの弱い紫外光に対しても化学結合が切れることがなく分解しないので、耐久性は良好である。本発明の保護膜が光学素子の光学特性に与える影響は小さくとも合わせ、長期保管において光学素子の光学特性の劣化を分光器で定期的に検査することができる。

【0035】更に本発明によれば、保護膜用有機分子の蒸気が満たされた空間に光学素子を配置して加熱するだけで簡単に保護膜を具えた光学素子を製造でき、塗布・湿式引き上げ・スピコート・真空蒸着・スパッタ法と比べ、大がかりな装置を必要としないため安価で、気相反応を利用しているため形状の複雑な光学素子にも保護膜をつけることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の保護膜付き光学素子の作製工程の概略図である。

【図2】保護膜なし光学素子(上段)と保護膜付き光学素子(下段)を分子レベルまで拡大した概略図である。保護膜用有機分子として $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を利用した例である。

【図3】保護膜の有無での分光特性の変化を示すグラフである。

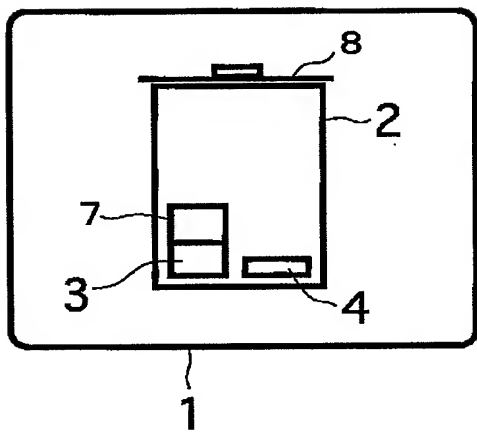
【図4】保護膜なしサンプル(上段)と保護膜付きサンプル(下段)から発生した脱ガス量を示すAPI-MSの測定結果。縦軸は脱ガス量に比例するイオン強度値で、横軸は測定の際のサンプルの温度である。mは質量数、Zは電荷である。

【図5】保護膜を付けた光学素子をオゾン存在下でUVランプにより紫外線を連続照射した時の水滴の接触角変化を示すグラフである。

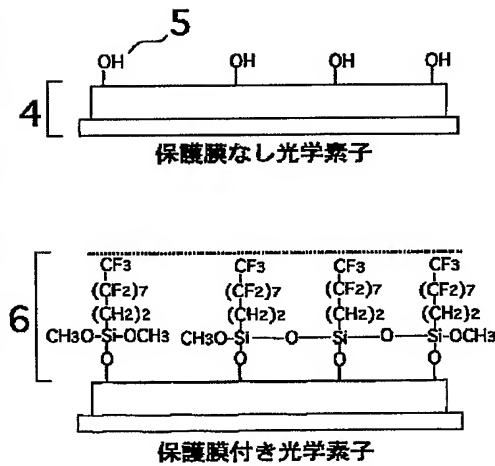
#### 【符号の説明】

- 1 恒温槽等の加熱炉
- 2 密閉容器
- 3 保護膜用有機分子
- 4 光学素子
- 5 水酸基
- 6 保護膜
- 7 容器

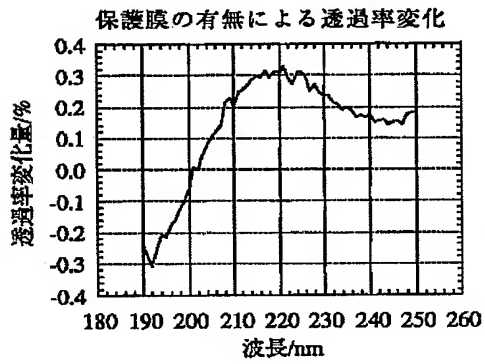
【図1】



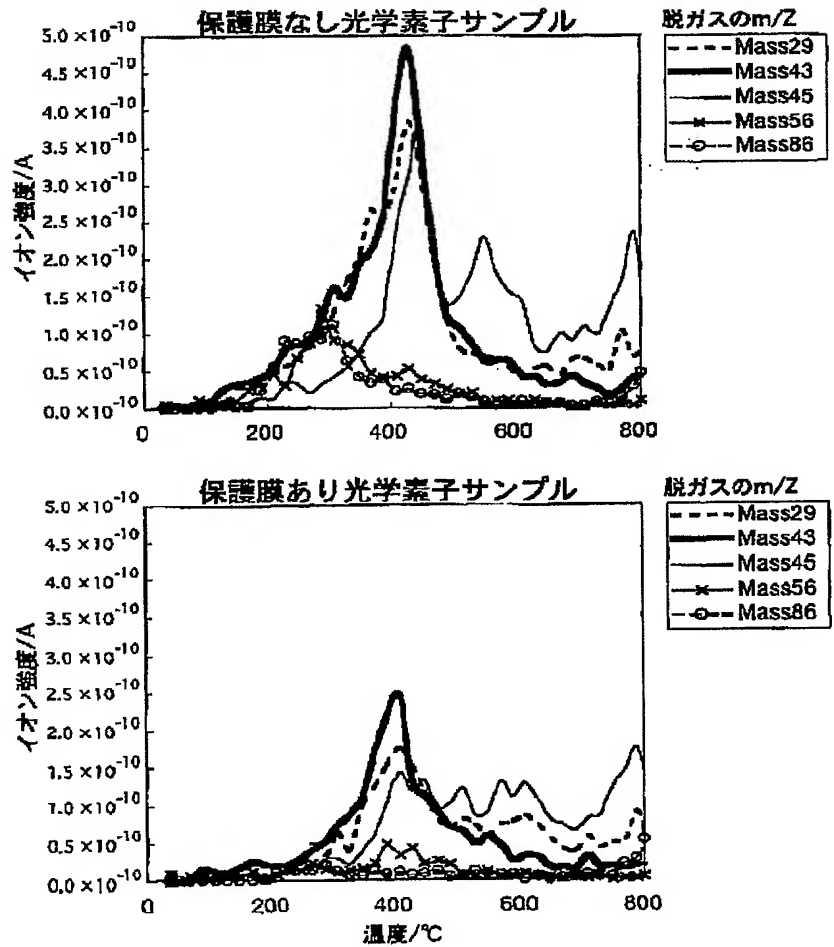
【図2】



【図3】

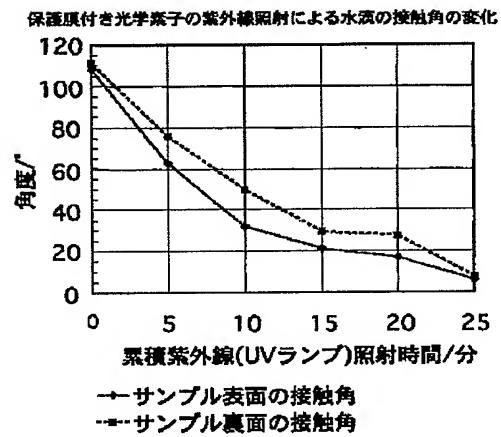


【図4】





【図5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2K009 AA00 BB02 BB04 CC03 CC06  
CC21 DD03 EE02 EE05  
4G059 AA11 AB01 AB11 AC04 AC18  
BB01 FA05 FB01 GA01 GA02  
GA04 GA16  
5F046 AA28 CA04 CB12